

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-193458

⑤ Int. Cl.

H 01 L 21/322
21/316

識別記号

庁内整理番号

6603-5F
6708-5F

③ 公開 昭和61年(1986)8月27日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

④ 発明の名称 シリコンウェハの処理方法

② 特 願 昭60-33181

② 出 願 昭60(1985)2月21日

⑦ 発 明 者 山 部 紀 久 夫 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑦ 発 明 者 高 井 法 平 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミツクス株式会社小国製造所内
⑦ 発 明 者 白 井 宏 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミツクス株式会社小国製造所内
⑦ 発 明 者 渡 辺 正 晴 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 東芝セラミツクス株式会社内
⑦ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
⑦ 出 願 人 東芝セラミツクス株式 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
会社
⑦ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

シリコンウェハの処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 格子間酸素を含むシリコンウェハの表面近傍の酸素を消滅させるシリコンウェハの処理方法において、前記シリコンウェハを水素或いは水素を含む不活性ガス雰囲気中で800〔℃〕以上に加熱することを特徴とするシリコンウェハの処理方法。

(2) 前記シリコンウェハの処理温度を1000〔℃〕以上に設定したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のシリコンウェハの処理方法。

(3) 前記熱処理する際の雰囲気は、水素を20〔%〕以下含む不活性ガス雰囲気であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のシリコンウェハの処理方法。

(4) 前記不活性ガスとして、アルゴンを用いることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載のシリコンウェハの処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、格子間酸素を含むシリコンウェハの表面近傍の酸素析出物を消滅させるシリコンウェハの処理方法に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

従来、半導体集積回路の製造には、半導体インゴットをウェハ状に切出し、表面研磨を施したウェハをそのまま集積回路製造プロセスに投入していた。また、集積回路製造プロセスでは、1000〔℃〕を上限とした工程が一般に採用されていた。

近年、半導体集積回路の高集積化は著しく、素子の微細化及び薄膜化に対する要求は極めて厳しいものがある。このため、プロセスの低温化が検討されている。しかし、1000〔℃〕以下の工程では、次に述べるようなS iウェハの結晶特性に起因する熱酸化膜の耐圧不良が発生する。なお、発生原因については今後の研究により解明されると思われるが、現在推測する耐圧不良発生過程は、

次のようなものである。即ち、Siウェハ中に含まれる格子間酸素原子がSi結晶中の酸素析出物に捕えられて、更に大きな析出物となる。集積回路製造の熱処理工程時には、この大きな析出物の回りに発生する強い空場の領域に、重金属等の不純物が捕獲される。そして、この重金属を含む析出物が熱酸化膜中に取込まれると酸化膜欠陥となり、耐圧不良を生じたり、少数キャリア発生のライフタイムを小さくさせたりすることになる。

そこで最近、この微少酸素析出物を除去する方法として、イントリンシック・ゲッタリング法が注目されている。即ち、Siウェハを高温（例えば1150℃）で1～100時間の熱処理を行い、結晶育成中に行った過飽和格子間酸素を外方拡散させ、Siウェハ表面から数～数10[μm]に亘る酸素濃度の低い領域を形成する。この工程は同時に、結晶育成時に結晶中に入った微小析出物を溶解させる効果もある。更に、低温（800℃）で数時間の熱処理を追加し、析出物の安定化をはかった後、通常の集積回路製造工程に投入すると、

- 3 -

その目的とするところは、格子間酸素を含むシリコンウェハ表面の酸素析出物を単時間且つ効果的に消滅させることができ、シリコンウェハの結晶特性の改善をはかり得る実用性の高いシリコンウェハの処理方法を提供することにある。

（発明の概要）

本発明の骨子は、イントリンシック・ゲッタリングにおけるシリコン表面からの酸素の外方拡散を促進させるために、水素雰囲気を利用することにある。

即ち本発明は、格子間酸素を含むシリコンウェハの表面近傍の酸素を消滅させるシリコンウェハの処理方法において、前記シリコンウェハを水素或いは水素を含む不活性ガス雰囲気中で800[℃]以上に、好ましくは1000[℃]以上に加熱するようにした方法である。

（発明の効果）

本発明によれば、水素雰囲気中での熱処理によりシリコンウェハ表面近傍の酸素の外方拡散を促進することができ、これにより表面近傍の酸素析

- 5 -

1000[℃]の製造工程でウェハ内部で析出物が成長する。このイントリンシック・ゲッタリング法を集積回路製造工程に採用すると、ウェハ内に発生した前記微小析出物がプロセス中にウェハ表面に付着した金属不純物をゲッターし、表面層を不純物のない状態に保つ。従って、このようなプロセスによって作成された熱酸化膜は欠陥が少ないと予想される。

しかしながら、この種の方法にあつては次のような問題があつた。即ち、シリコンウェハ表面の酸素析出物を確実に消滅させるには、高温熱処理を長時間行う必要があり、実用性に乏しかった。また、高温熱処理を長時間行って十分に表面近傍の酸素濃度を低くし酸素析出物を溶解したつもりでも、熱酸化膜の耐圧不良は期待した程少なくならないのが現状である。実際の半導体集積回路の製造工程では上述したよりも複雑な現象が起きているものと思われる。

（発明の目的）

本発明は上記の事情を考慮してなされたもので、

- 4 -

析出物を短時間で効果的に消滅させることができる。このため、イントリンシック・ゲッタリングの実用性が向上し、その後に形成する素子の特性向上をはかり得る。特に、1000[人]以下の薄いゲート酸化膜を有するMOS型集積回路の高信頼化を行うことができる。

（発明の実施例）

まず、実施例を説明する前に、本発明の基本理について説明する。

イントリンシック・ゲッタリングにおけるシリコン中の酸素析出物の消滅過程は、次のように考えられる。即ち、高温でシリコンウェハを熱処理すると、シリコン表面から格子間酸素が外方拡散して、表面近傍の酸素析出物の回りの格子間酸素濃度が低下する。やがて、固溶限以下に下がると、酸素析出物から酸素が流出し、再固溶し始める。その際の酸素の流れは、酸素析出物とシリコン界面での固溶反応と、この析出物界面で固溶した酸素が周辺に拡散する過程によって制限される。再固溶の初期の段階では、析出物の半径が大きい

- 6 -

め、固溶反応による酸素の浸出は十分速く拡散の方が全体の固溶速度を律速する。しかし、固溶が進み、析出物半径が小さくなると、拡散速度に比べ界面での固溶反応が遅く反応律速となる。この反応律速に入ると、固溶速度が下がり、消滅時間が延びる。

従来、シリコン表面近傍の酸素析出物を消滅させるための高温熱処理は、酸化性雰囲気若しくは不活性ガス雰囲気で行われており、析出物の再固溶は、酸化物中の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の橋目構成を熱エネルギーのみで切断する必要があり、イントリンシック・ゲッタリングを行っても、その表面に形成された酸化膜の欠陥密度を消滅するには、高温熱処理を長時間行う必要があった。

そこで本発明者等は、これを解決する方法として、高温熱処理を水素雰囲気中で行うことを検討した。この場合、水素のシリコン中の固溶度も大きく、拡散係数も $1000[\text{cm}^2/\text{s}]$ で約 4×10^7 と大きいので、上記高温熱処理を行うと、 Si 中の酸素析出物に水素が到達する。

- 7 -

結晶特性の改善をはかる。これにより、 Si ウェハ11の表面は第1図(a)中破線P部を第2図に拡大して示す如く、ウェハ表面近傍の酸素は外方拡散してしまい、表面近傍11aに無欠陥層が形成される。これと同時に、ウェハの内部11bには、微小欠陥層が形成される。

次いで、上記ウェハ11を乾燥雰囲気中で、 $1000[\text{C}]$ の温度で35分間の処理により酸化し、第1図(b)に示す如く厚さ $400[\text{Å}]$ の酸化膜12を形成した。続いて、LPCVD法により酸化膜12上にリン添加多結晶シリコン膜13を厚さ $4000[\text{Å}]$ 形成した。その後、多結晶シリコン膜13を写真蝕刻法によりパターンニングし、ゲート電極とした。

上記形成された試料の耐圧不良率を測定したところ第3図に示す如き結果が得られた。ここで、図中Aは熱処理を施さない場合、Bは酸化性雰囲気中での熱処理を行った場合、Cは本実施例方法による場合を示している。なお、ゲート面積は、いずれも $10[\mu\text{m}^2]$ であり、酸化膜電界が7

- 9 -

その結果、 Si 表面からの酸素の外方拡散によって、消滅過程に入り、さらに界面反応律速段階に入った微小析出物の界面において、水素を介在した還元反応が進み、界面反応を促進させ消滅速度が増大する。従って、水素を含む雰囲気中で高温熱処理をした Si ウェハでは、表面近傍に酸化性雰囲気中で高温熱処理した Si ウェハに比べ、より短時間で且つ完全に酸素析出物を消滅させることが可能となる。

以下、本発明の詳細を図示の実施例によって説明する。

第1図(a)(b)は本発明の一実施例方法に係わるMOSキャパシタの製造工程を示す断面図であり、チョクラルスキー法(CZ法)によって製造された Si ウェハに適用した例である。

まず、第1図(a)に示す如く面方位 (100) 、比抵抗 $5 \sim 20[\Omega\text{cm}]$ の Si ウェハ11を、 $10[\%]$ の水素を含むアルゴンガス中で、 $1190[\text{C}]$ の温度で10分間熱処理することにより、 Si 表面近傍の酸素析出物を消滅させて

- 8 -

$[MV]$ のときゲート電流が $1[\mu A]$ 以上のものを不良と判定した。

第3図から明らかなように、Bの場合はAの場合に比べある程度の改善が見られるが十分ではない。これに対し、Cの場合(本実施例の場合)、Bの場合に比しても顕著な改善が見られる。

このように本実施例方法によれば、イントリンシック・ゲッタリングを水素雰囲気中で行うことにより、 Si ウェハ表面近傍の酸素析出物を効果的に消滅させることができる。このため、熱酸化膜12の欠陥密度を著しく低減させることができる。従って、半導体集積回路に及ぼす波及効果は絶大である。例えば、MOS集積回路でのゲート酸化膜の薄膜化を容易にし、動作速度を高め、動作マージンを広くすることができ、動作に対する信頼性を高めることができる。

なお、本発明は上述した実施例方法に限定されるものではない。例えば、前記イントリンシック・ゲッタリングを行う際の熱処理温度は $1190[\text{C}]$ に限るものではなく、 $800[\text{C}]$ 以上で

- 10 -

あればよい。但し、処理時間の短縮をはかる目的からは1000〔℃〕以上にする方が望ましい。さらに、熱処理する際の雰囲気中の水素の割合は10〔%〕に限るものではなく、適宜変更可能である。水素100〔%〕でも効果はあるが、この場合高温熱処理中に爆発する虞れがあり、熱処理装置の防爆対策等を十分に行う必要がある。

10〔%〕の水素を含む窒素ガス中で高温熱処理を行う場合には、ウェハ表面に酸質層が形成されたとし、熱処理後化学的にウェハ表面を0.1〔μm〕程度以上除去する必要があった。通常の気密性を持った高温熱処理装置で20〔%〕の水素を含むアルゴンガス中で相当数の高温熱処理を行ったが爆発等の事故は起こっていない。また、上記の熱処理温度及び水素の割合等他の条件に熱処理時間等の条件も、仕様に依じて適宜変更可能である。ここで、温度が高い程、更に時間が長い程シリコン中の酸系析出物の消滅が表面からより深い領域まで完全になされる。つまり、前記酸化膜の厚さが厚い程、熱処理温度を高く、時間

- 11 -

を長くする必要がある。

また、前記実施例では、MOSキャパシタの製造に応用したが、MOSFET及び他のMOS集積回路は勿論、他の熱酸化膜を有する各種半導体素子のウェハ処理に適用することができる。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することができる。

4. 図面の簡単な説明

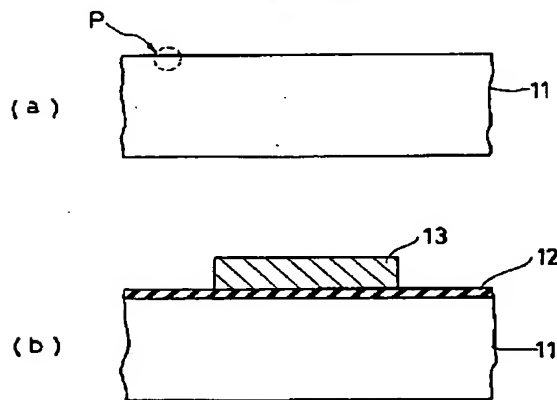
第1図(a)(b)は本発明の一実施例方法に係わるMOSキャパシタの製造工程を示す断面図、第2図は上記第1図(a)に破線Pで囲んだ部分を拡大して示す模式図、第3図は上記実施例方法による効果を説明するためのものでゲート酸化膜の耐圧不良率を示す特性図である。

11…Siウェハ、11a…ウェハの表面近傍領域、11b…ウェハの内部領域、12…熱酸化膜(ゲート酸化膜)、13…リン添加多結晶シリコン膜。

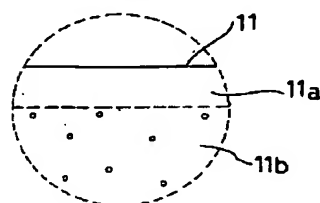
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦

- 12 -

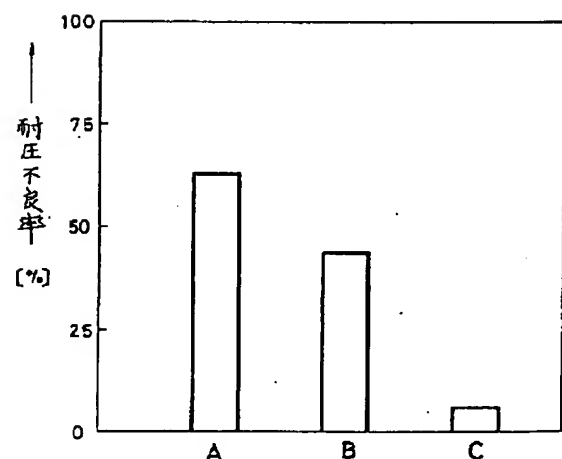
第1図



第2図



第3図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-193458

(43)Date of publication of application : 27.08.1986

(51)Int.Cl.

H01L 21/322

H01L 21/316

(21)Application number : 60-033181

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.1985

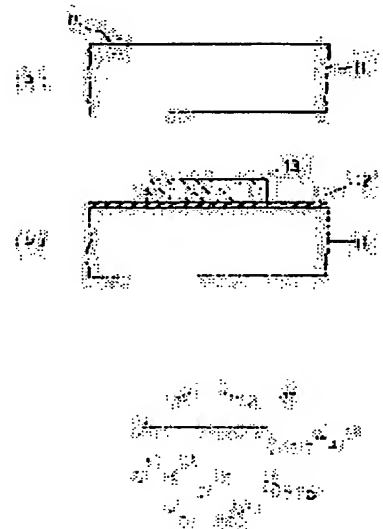
(72)Inventor : YAMABE KIKUO
TAKAI NORIHEI
SHIRAI HIROSHI
WATANABE MASAHARU

(54) TREATMENT OF SILICON WAFER

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize appropriate crystal characteristics by a method wherein a silicon wafer is heated to a temperature not lower than 800° C in an atmosphere of hydrogen or inert gas containing some hydrogen for the effective elimination in a short period of time of oxygen precipitates from the silicon wafer surface containing inter-lattice oxygen.

CONSTITUTION: An Si wafer 11 equipped with a resistivity of 5W20Ω/cm is subjected to heat treatment in an argon atmosphere including 10% of hydrogen for the elimination of oxygen precipitates in the vicinity 11a of the surface of the Si wafer 11. In this process, oxygen in the vicinity 11a of the surface of the Si wafer 11 is diffused outward from the surface of the wafer to form a defect-free layer in the vicinity 11a of the wafer surface. Simultaneously, a layer containing few lattices is formed in the inside 11b of the wafer. A process follows wherein the wafer 11 is subjected to oxidation in a dry atmosphere at a temperature not lower than 800° C, preferably at 1,000° C, for the formation of an oxide film 12, whereon a polycrystalline silicon film 13 is subsequently formed containing phosphorus.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]